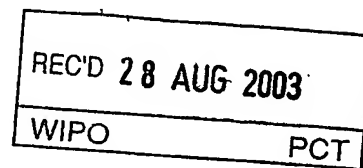


**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

102 35 574.6

**Anmeldetag:**

03. August 2002

**Anmelder/Inhaber:**

Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

Erstanmelder: Clariant International Ltd., Muttenz/CH

**Bezeichnung:**

Sammler für sulfidische Erze

**IPC:**

B 03 D 1/002

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 12. März 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

10031

## Beschreibung

## 5 Sammler für sulfidische Erze

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Alkylamidothiophosphorsäure-dialkylestern in der flotativen Aufbereitung von sulfidischen Erzen.

- 10 Bei der flotativen Gewinnung von sulfidischen Erzen und Kupfer-/Molybdänerzen werden kommerziell verschiedene Sammlertypen, wie Dithiophosphate, Xanthate, Xanthogenformiate und Thionocarbamate (Schubert: Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe, Band II, 1977, S. 296 ff) sowie deren Mischungen in Kombination mit Schäumern eingesetzt. Durch den Prozeß der Flotation werden die
- 15 Kupfer- und Molybdänsulfide von Gangmineralien getrennt.

- Sammler bewirken eine Benetzung der Oberfläche des Wertminerals, welche zu einer Hydrophobierung der Partikel führt. Durch Eindüsung von Luft in die wässrige Flotationstrübe werden Luftblasen erzeugt, zu denen die hydrophobierten Erzpartikel
- 20 eine hohe Affinität aufweisen, und mit den Luftblasen zur Oberfläche der Flotationstrübe ausgetragen werden, während Gangmineralien in der Trübe verbleiben. Zu den handelsüblichen Schäumern gehören zum Beispiel Alkohole, Propylenglykole sowie deren Ether und MIBC (Methylisobutylcarbinol).

- 25 US-4 699 711 offenbart ein Verfahren zur Flotation von Sulfidmineralien mit vorzugsweise kurzkettigen alkylsubstituierten Thionocarbamaten.

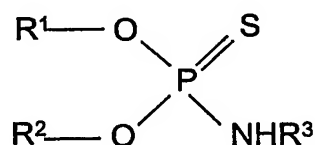
- WO-02/38277 offenbart die Verwendung von Mischungen aus Thionocarbamaten und Mercaptobenzthiazolen als Sammler für die Flotation sulfidischer Erze,
- 30 insbesondere Kupfererz, das mit Molybdän und Gold assoziiert ist.

Aufgabe vorliegender Erfindung war es, einen verbesserten Sammlertyp für sulfidisches Kupfer und Kupfer-/Molybdänerze aufzufinden, der bessere Flotationsergebnisse als Sammler des Standes der Technik aufweist.

Es wurde gefunden, daß Alkylamidothiophosphorsäuredialkylester, insbesondere der Ethylamidothiophosphorsäurediisobutylester, ein deutlich höheres Ausbringen bei gleichem Kupfer- /Molybdängehalt bewirken.

5

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Mittel zur Flotation von sulfidischen Erzen, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel



worin

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 18

Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit

6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkylarylgruppen mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen

15 stehen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Flotationsreagenzes zur Flotation sulfidischer Erze. Bei den sulfidischen Erzen handelt es sich vorzugsweise um kupferhaltige Erze.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Flotation sulfidischer Erze, indem man das erfindungsgemäße Flotationsreagenz mit den sulfidischen Erzen in Kontakt bringt.

25 Bei dem erfindungsgemäßen Flotationsreagenz können bei der Flotation von Nicht-Fe-Metallsulfiden im Vergleich zu Standardsammlern verbesserte Resultate bei Selektivität und Ausbeute erreicht werden.

30 Vorzugsweise stehen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft stehen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppen. Besonders bevorzugt stehen

$R^1$  und  $R^2$  für einen Butylrest, insbesondere einen Isobutylrest.  $R^3$  steht insbesondere für einen Ethylrest.

5 Flotiert werden können alle Metallsulfide (außer Fe), wobei Cu, Mo, Pb, Zn, und Ni besonders hervorzuheben sind. Besonders gute Ergebnisse sind bei der Aufbereitung von Cu und Mo zu beobachten. Das erfindungsgemäße Flotationsreagenz ist in einem weiten pH Bereich anwendbar (2 bis 12) und wird der wäßrigen Trübe in einer Konzentration zwischen vorzugsweise 0,001 und 1,0 kg / Tonne Roherz zugesetzt.

10

Mit dem erfindungsgemäßen Flotationsreagenz wird gegenüber den Xanthogenformiaten und Thionocarbamaten des Standes der Technik eine  
signifikante Verbesserung von Ausbringen und Selektivität erreicht. Die Beispiele 1, 3  
und 5 zeigen deutlich, daß das Ausbringen an Kupfer und Molybdän höher ist als mit  
15 dem entsprechenden Standardreagenz. Hervorzuheben ist Beispiel 3, in dem mit 77,3 % Kupfer- und 69,5 % Molybdänausbringen um 4,8 und 7,1 % deutlich höhere Werte erzielt werden als mit der entsprechenden Menge an Ethylisopropylthionocarbamat {Beispiel 4(V)}, wobei der Kupfer- bzw. Molybdängehalt auf gleichem Niveau bleibt.

20

## Beispiele

Es wurden folgende Sammler/Schäumer-Kombinationen verwendet:

5 Tabelle 1: Sammler/Schäumer-Kombinationen

Beispiel Nr.	Zusammensetzung
1	Sammler: Ethylamidothiophosphorsäurediisobutylester (27 g/t) Schäumer: Oxo-Rückstand/ Polypropylenglykolmethylether, Mw = 400 g/mol (5:1, 15 g/t)
2 (V)	Sammler: Ethylisopropylxanthogenformiat (27 g/t) Schäumer: Oxo-Rückstand/Polypropylenglykolmethylether, Mw = 400 g/mol (5:1, 15 g/t)
3	Sammler: Ethylamidothiophosphorsäurediisobutylester (6 g/t) Schäumer: Oxo-Rückstand/Polypropylenglykol, Mw = 425 g/mol (20 g/t)
4 (V)	Sammler: Ethylisopropylthionocarbamat (6 g/t) Schäumer: Propylenglykolmethylether, Mw = 250 g/mol/MIBC (1:1, 28 g/t)
5	Sammler: Ethylamidothiophosphorsäurediisobutylester (33 g/t) Schäumer: Oxo-Rückstand/Polypropylenglykol, Mw = 425 g/mol (40 g/t)
6 (V)	Sammler: Ethylisopropylxanthogenformiat (33 g/t) Schäumer: Oxo-Rückstand/Pine Öl (6:4, 40 g/t)

Oxo-Rückstände haben hier etwa die folgende Zusammensetzung:

## Bestandteil

## Konzentrationsbereich (Gew.-%)

5	Di-2-ethylhexylether	10 - 25
	2-Ethylhexylsäure-2-ethylhexylester	10 - 25
	C <sub>16</sub> -Lactone	4 - 20
	2-Ethylhexylbutyrat	3 - 10
	2-Ethylhexandiol(1,3)-mono-n-butytrat	5 - 15
10	2-Ethylhexanol	4 - 10
	C <sub>4</sub> - bis C <sub>8</sub> -Acetale	2 - 10
	2-Ethylhexandiol-(1,3)	2 - 5
	Ether und Ester $\geq$ C <sub>20</sub>	0 - 20

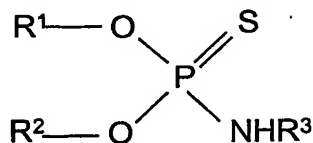
15

Tabelle 2: Ergebnisse der Flotationsversuche

Beispiel Nr.	Aufgabe		Konzentrat			
	Cu-Gehalt	Mo-Gehalt	Cu-Gehalt	Mo-Gehalt	Ausbringen	Ausbringen
	in %	in %	in %	in %	in %	in %
1	1,13	0,03	11,4	0,25	92,1	80,3
2 (V)			11,5	0,23	91,2	76,9
3	0,62	0,017	4,1	0,14	77,3	69,5
4 (V)			4,3	0,15	72,5	62,4
5	0,83	-	10,3	-	89,2	-
6 (V)			10,2	-	86,7	-

## Patentansprüche

1. Mittel zur Flotation von sulfidischen Erzen, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel



worin

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 18

Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkylarylgruppen mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen.

2. Flotationsmittel nach Anspruch 1, worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ - Alkylgruppen stehen.

3. Verwendung des Flotationsmittels gemäß Anspruch 1 und/oder 2 in einem pH-Bereich von 2 bis 12.

4. Verwendung des Flotationsmittels gemäß Anspruch 1 und/oder 2 in Mengen von 0,001 bis 1,0 kg pro Tonne Roherz.

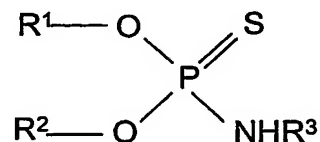
5. Verwendung des Flotationsmittels gemäß Anspruch 1 und/oder 2 bei der Flotation von nicht eisenhaltigen sulfidischen Erzen, wobei das sulfidische Erz Kupfersulfid, Nickelsulfid, Zinksulfid, Bleisulfid oder Molybdänsulfid ist.

6. Verwendung eines Flotationsreagenzes, gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Flotation sulfidischer Erze.

## Zusammenfassung

### Sammler für sulfidische Erze

- 5 Gegenstand der Erfindung ist somit ein Mittel zur Flotation von sulfidischen Erzen, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel



worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkylarylgruppen mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen.